Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018803

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2003-419415

Filing date: 17 December 2003 (17.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月17日

出 願 番 号

特願2003-419415

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2003-419415]

出 願 人
Applicant(s):

関西ティー・エル・オー株式会社

住友化学株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年11月30日





```
【書類名】
              特許願
【整理番号】
              P156541
              平成15年12月17日
【提出日】
【あて先】
              特許庁長官殿
【国際特許分類】
              H01L 31/14
【発明者】
              大阪府茨木市下穂積1-6-21-101
  【住所又は居所】
  【氏名】
              中山 健一
【発明者】
  【住所又は居所】
              兵庫県西宮市柏堂西町10-9
              横山 正明
  【氏名】
【発明者】
              茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
  【住所又は居所】
              上田 将人
  【氏名】
【特許出願人】
  【識別番号】
              899000046
  【氏名又は名称】
              関西ティー・エル・オー株式会社
【特許出願人】
  【識別番号】
              000002093
              住友化学工業株式会社
  【氏名又は名称】
【代理人】
  【識別番号】
              100093285
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              久保山 隆
              06-6220-3405
   【電話番号】
【選任した代理人】
   【識別番号】
              100113000
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              中山 亨
              06-6220-3405
   【電話番号】
【選任した代理人】
   【識別番号】
              100119471
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              榎本 雅之
   【電話番号】
              06-6220-3405
【手数料の表示】
   【予納台帳番号】
              010238
              21,000円
   【納付金額】
【提出物件の目録】
              特許請求の範囲 1
   【物件名】
              明細書 1
   【物件名】
   【物件名】
              図面 1
              要約書 1
   【物件名】
   【包括委任状番号】
                0212949
```

13

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と 電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを設けた有機光 一光変換デバイスであって、

該光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする有機光ー光変換デバイス。

【請求項2】

光導電性有機半導体が高分子半導体であることを特徴とする請求項1記載の有機光-光変 換デバイス。

【請求項3】

電界発光性有機半導体が高分子半導体であることを特徴とする請求項1記載の有機光-光 変換デバイス。

【請求項4】

光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体が高分子半導体であることを特徴とする 請求項1~3のいずれかに記載の有機光-光変換デバイス。

【請求項5】

- a)上記光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、
- b) 同一基板上の該受光部と異なる位置に載置された、上記電界発光性有機半導体を含む層 を有する発光部と、
- c) 同一基板上に敷設された、該受光部と該発光部とを接続する導電層と、 を備えることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の有機光-光変換デバイス。

上記受光部と発光部との間に遮光部材を設けたことを特徴とする請求項 5 に記載の有機光 一光変換デバイス。

【請求項7】

上記受光部と発光部との間に受光部へのフィードバック光の流入を抑制し、かつ完全には 遮断しない透過率を有する透光部材を設けたことを特徴とする請求項5に記載の有機光ー 光変換デバイス。

【請求項8】

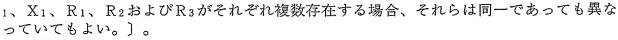
上記光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部を積層一体化させたことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の有機光ー 光変換デバイス。

【請求項9】

上記高分子半導体が、下記式 (1) で示される繰り返し単位を1 種類以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1\times10^3\sim1\times10^8$ であるものであることを特徴とする請求項 $1\sim8$ のいずれかに記載の有機光一光変換デバイス。

$$\frac{\left\{\left(Ar_{1}\right)_{m}\left(X_{1}\right)_{n}\right\}_{p}\left(Ar_{2}\right)_{q}}{\left(1\right)}$$

[式中、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立にアリーレン基または 2 価の複素環基を示す。 X_1 は $-CR_1=CR_2-$ 、 $-C\equiv C-$ または-N (R_3) -を示す。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、 1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 1 価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 m、 n および q は 0 または 1 の整数を示す。 p は $0\sim 2$ の整数を示し、 m+n および p+q は 1 以上である。 Ar



【請求項10】

上記光導電性有機半導体を含む層および/または電界発光性有機半導体を含む層が、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を2種類以上含むことを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の有機光-光変換デバイス。

【請求項11】

請求項1~10のいずれかに記載の有機光ー光変換デバイスを複数個配列して成ることを 特徴とするイメージインテンシファイア。

【請求項12】

請求項1~10のいずれかに記載の有機光ー光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層の両端にかかる電圧を測定し出力する手段とを備えることを特徴とする光センサ。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機光ー光変換デバイス

【技術分野】

[0001]

本発明は、有機光ー光変換デバイスに関する。

【背景技術】

[0002]

光導電性有機半導体からなる層に、該光導電性有機半導体とは異なる材料(例えば金属、有機半導体)からなる導電性の層(これを異種材料層と呼ぶ)を接触させ、電圧を印加しつつその光導電性有機半導体からなる層に光を照射すると、入射したフォトン数以上の数の電子による光電流が観測される現象(光電流増倍現象)が観測されることが知られている(M. Hiramoto, T. Imahigashi and M. Yokoyama: Applied Physics Letters, Vol.64 187(1994);特開2002-341395参照)。

[0003]

これは、光の照射によって、光導電性有機半導体からなる層と異種材料層との界面付近の光導電性有機半導体に光の照射により生成したホールが蓄積され、このホールが形成する高電界によって異種材料層から大量の電子が光導電性有機半導体にトンネル注入される現象である。(このような現象を用いる光導電性有機半導体からなる層と異種材料層との組み合わせを有する素子を本明細書では光電流増倍素子と呼ぶ。)

[0004]

そして、光電流増倍素子を応用したデバイスとして、

光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層(光電流増倍層)を有する受光部と

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層(有機EL発光層)を有する発光 部とを設けた有機光-光変換デバイスが知られている。

このデバイスにおいては、受光部に光を照射することにより、発光部から、光を発生するが、この光は、照射した光より増幅されたものであり、その波長は、照射光と同一または異なるものとなりうる。

[0005]

このような、有機光-光変換デバイスの例として、

光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発 光部を同一基板上に積層一体化させたデバイス(非特許文献1);

光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、該同一基板上の該受光部と異なる位置に 載置された、上記有機電界発光体を含む層を有する発光部とを有するデバイス(非特許文 献2)が知られている。

[0006]

そして、これらのデバイスの光電流増倍層および有機EL発光層に使用される、光導電性 有機半導体および電界発光性有機半導体は、いずれも有機顔料等の低分子化合物であり、 これらは、単独で、または樹脂に分散して、これらの層に用いられていた。

【非特許文献1】「応用物理 | Vol. 64(1995), 1036

【非特許文献 2】 第49回応用物理学会連合講演会 講演予稿集 28p-M-10

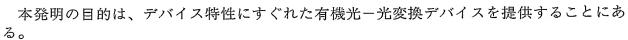
【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体として低分子化合物を用いた上記の有機光一光変換デバイスは、光電流増倍層および有機EL発光層にピンホールが発生しやすいため短絡しやすく、また、樹脂に低分子化合物を分散したものを用いた場合には、低分子化合物が凝集しやすいなどの問題があり、いずれにしてもデバイス特性が未だ不十分であった。

[0008]



【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の少なくとも一方を高分子半導体にすることにより、デバイス特性に優れた有機光-光変換デバイスが得られることを見いだし、本発明を完成した。

[0010]

すなわち、本発明は 光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む 層を有する受光部と

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを設けた有機光ー光変換デバイスであって、

該光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする有機光ー光変換デバイス

を提供するものである。

【発明の効果】

[0011]

本発明の有機光ー光変換デバイスは、光一光変換効率等のデバイス特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0012]

本発明の有機光ー光変換デバイスは、光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを設けた有機光ー光変換デバイスであって、

該光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする。

[0013]

本発明の有機光ー光変換デバイスの実施態様としては、

(A) 光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、

同一基板上の該受光部と異なる位置に載置された、上記電界発光性有機半導体を含む層を 有する発光部とを備えるものであって、該光導電性有機半導体および電界発光性有機半導 体の少なくとも一方が高分子半導体であるものがあげられる。

この場合、受光部と発光部とを同一基板上に敷設された導電層で電気的に接続する。なお、基板上に敷設する導電層は、基板上の全面を覆うものであってもよいし、受光部と発光部とを電気的に接続する必要最小限の形状であってもよい。

[0014]

受光部と発光部との間に電圧を印加するために、受光部および/または発光部の基板側とは反対側の面には電極を設ける。光電流増倍素子の上記異種材料層(金属層)は、基板側の導電層で代用してもよいし、その反対側の電極で代用してもよい。

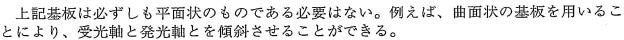
[0015]

受光部または発光部の電極面から光が入射または出射されるようにする場合は、光を透過する電極を用いる。また、基板側の面から光が入射または出射されるようにする場合は、光を透過する基板及び導電層を用いる。光を透過する電極・導電層としては、ITOのような透明電極・導電層の他、非常に薄い金属電極層としてもよい

[0016]

受光部の電極と発光部の電極との間に電圧を印加し、受光部に光を照射すると、光電流 増倍現象によって、入射したフォトン数以上の数の電子が異種材料層(金属層)から光電 流増倍層に注入される。これらの電子が有機LL発光層に注入され、有機LL発光層を発光さ せる。これによって得られる発光部からの出射光は、入射光が増幅されたものとなる。

[0017]



[0018]

受光部と発光部が独立しているので、フィードバック光が素子の外部を伝播する。そのため、受光部と発光那との距離を調整することや、受光部と発光部の間に遮光部材を設置することなどにより、フィードバック光を制御することができる。出力光の増幅を重視する場合にはフィードバック光が光電流増倍素子に入射し易いように、入射光に対する応答性を重視する場合にはフィードバック光が光電流増倍素子に入射し難いように調整すればよい。

[0019]

また、本発明の有機光-光変換デバイスの他の実施態様としては、(B)光導電性有機 半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部を同一基 板上に積層一体化させたものであって、該光導電性有機半導体および電界発光性有機半導 体の少なくとも一方が高分子半導体であるものがあげられる。

その構成例を図1に示す。光電流増倍層12に入力光18が照射されることにより、上記光電流増倍現象によって電子は電極13から光電流増倍層12に注入され、有機EL発光層14に到達する。これによって有機EL発光層14が発光し、出力光19が得られる。なおホール輸送層15は、有機EL発光層14において発光する際に電子と結合するホールを供給するものであり、本発明においては、必須ではない。また、光電流増倍層12、電極13、有機EL発光層14およびホール輸送層15を図1と逆の順番で積層した構造も可能である。

[0020]

上記(A)、(B)の実施態様の中では、受光部と発光部の材料の選択自由度が大きくなることから、(A)が好ましい。

[0021]

本発明の有機光-光変換デバイスは、光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の 少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とするが、光導電性有機半導体および有 機電界発光体の両方が高分子半導体であることが好ましい。

本発明に用いる高分子半導体は、それが用いられる受光部、発光部それぞれの機能を発現するように選択されればよく、光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体は、同一であっても異なっていてもよい。

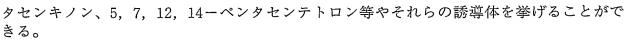
なお、発光部からの出射光の波長は通常は、有機LL発光層に用いられる材料によって決まるので、所望の出射光の波長に合わせて有機EL発光層の材料を選択すればよい。

[0022]

本発明の有機光ー光変換デバイスは、入射光と出射光の波長を独立に選択だけでなく、入射光から出射光への光ー光変換効率が1以上になることを特徴とする。光ー光変換効率は、出射光として出力されたフォトンの数を、入射光として入力されたフォトンの数で除した値で定義され、有機光ー光変換デバイスに用いる光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の組み合わせを最適化することにより高い光ー光変換効率を得ることができる。光一光変換効率として10倍以上が得られる光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の組み合わせが好ましく、さらに好ましくは50倍以上、特に好ましくは200倍以上の組み合わせである。

[0023]

電界発光性有機半導体として高分子半導体が用いられている場合、光導電性有機半導体としては、高分子半導体以外の有機半導体を用いてもよい。そのような有機半導体としては、例えば3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリック3,4,9,10-ビス(メチルイミド)(略称Me-PTC)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリック3,4,9,10-ビス(フェニルエチルイミド)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、イミダゾール・ペリレン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、無金属フタロシアニン、ナフタロシアニン、ナフタレン、2,9-ジメチルキナクリドン、無置換キナクリドン、ペンタセン、6,13-ペン



[0024]

光導電性有機半導体として高分子半導体が用いられている場合、高分子半導体からなる層と上記高分子半導体以外の有機半導体からなる層を積層して用いてもよい。この場合、高分子半導体以外の有機半導体からなる層の厚みを高分子半導体からなる層の厚みより薄くした方が好ましい。

[0025]

また、光導電性有機半導体として高分子半導体が用いられている場合、電界発光性有機 半導体として高分子半導体以外の有機半導体を用いてもよい。そのような有機半導体とし ては、例えば、アルミニウム・キノリノール錯体(略称 Alq3)があげられる。

[0026]

電流注入により発光する電界発光体性有機半導体を含む層(有機肛発光層) を有する発光部は有機肛発光層のみによって構成することも可能である。しかし、有機肛 発光層)における発光は受光部から供給された電子と有機肛発光層中のホールとの結合に より生じるため、発光部としては、有機肛発光層にホールまたは電子を輸送する材料を含 む層を積層させて用いることもできる。

[0027]

[0028]

電子を輸送する材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体などを用いることができる。

[0029]

有機LL発光層、ホールまたは電子を輸送する材料を含む層に、ホールまたは電子の注入をし易くするためホール注入層または電子注入層を積層して用いてもよい。ホール注入層としては、導電性高分子を含む層;ホールを注入する側の電極(陽極)とホールを輸送する材料を含む層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層;電子を注入する側の電極(陰極)と電子を輸送する材料を含む層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。上記ホール注入層または電子注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/c m以上 10^{3} 以下であることが好ましく、二つ以上の有機光一光変換デバイスを並列に配置したときのデバイス間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/c m以上 10^{2} 以下がより好ましく、 10^{-5} S/c m以上 10^{1} 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/c m以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

[0030]

上記ホール注入層または電子注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係

で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン (銅フタロシアニンなど)、カーボンなどが例示される。

[0031]

次に本発明に用いられる高分子半導体について説明する。

本発明に用いられる高分子半導体としては、例えばポリビニルカルバゾール等の側鎖に π 共役系の基を有した高分子半導体;ポリアリーレン、ポリアリーレンビニレン等の主鎖 $に_\pi$ 共役を有した高分子半導体、例えばポリシラン等の主鎖に σ 共役を有した高分子半導体;が挙げられ、主鎖に共役を有した高分子半導体が好ましく、さらに好ましくは主鎖に π 共役を有した高分子半導体が好ましく、下記式(1)で示される繰り返し単位を少なく とも一種類含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1\times10^3\sim1\times10^8$ であるものがより好ましい。

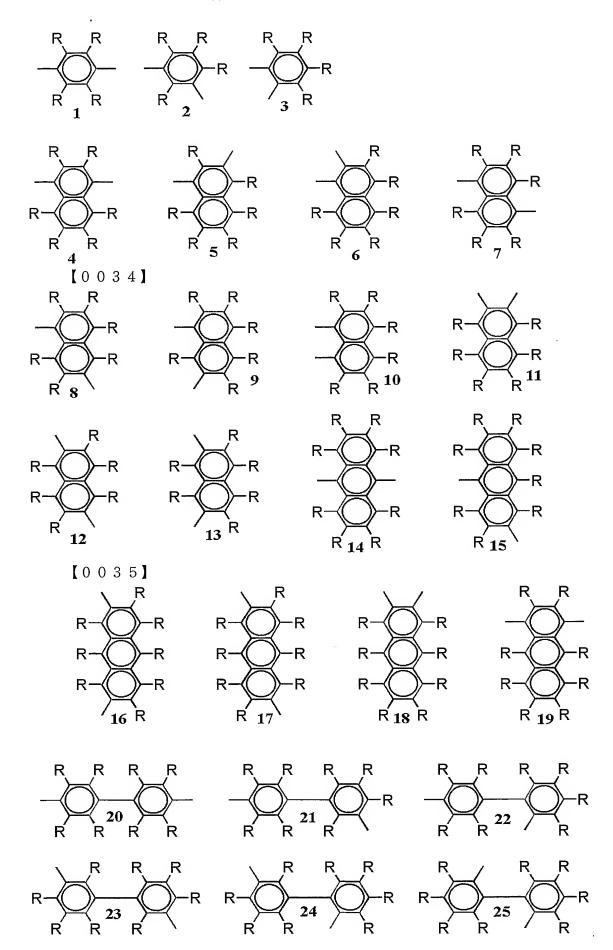
$$\frac{\left\{\left(Ar_{1}\right)_{m}\left(X_{1}\right)_{n}\right\}_{p}\left(Ar_{2}\right)_{q}}{\left(1\right)}$$

〔式中、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立にアリーレン基または 2 価の複素環基を示す。 X_1 は $-CR_1=CR_2-$ 、 $-C\equiv C-$ または-N (R_3) -を示す。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、 1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 1 価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 m、 n および q は 0 または 1 の整数を示す。 p は $0\sim 2$ の整数を示し、m+n および p+q は 1 以上である。 Ar_1 、 X_1 、 R_1 、 R_2 および R_3 がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。 1 。

[0032]

上記式 (1) のA r_1 およびA r_2 におけるアリーレン基の具体的な例としては、フェニレン基(例えば、下図の式 $1 \sim 3$)、ナフタレンジイル基(下図の式 $4 \sim 1$ 3)、アントラセニレン基(下図の式 1 $4 \sim 1$ 9)、ビフェニレン基(下図の式 2 $0 \sim 2$ 5)、トリフェニレン基(下図の式 2 $6 \sim 2$ 8)、縮合環化合物基(下図の式 2 $9 \sim 3$ 8)などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンージイル基(下図の式 3 $6 \sim 3$ 8)が好ましい。

[0033]



上記式(1)の Ar_1 および Ar_2 における 2 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常 $3\sim 6$ 0 程度である。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

[0039]

2 価の複素環基の具体的な例としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基;ピリジンージイル基(下図の式39~44)、ジアザフェニレン基(下図の式45~48)、キノリンジイル基(下図の式49

~63)、キノキサリンジイル基(下図の式 64~68)、アクリジンジイル基(下図の式 69~72)、ビピリジルジイル基(下図の式 73~75)、フェナントロリンジイル基(下図の式 76~78)、など。

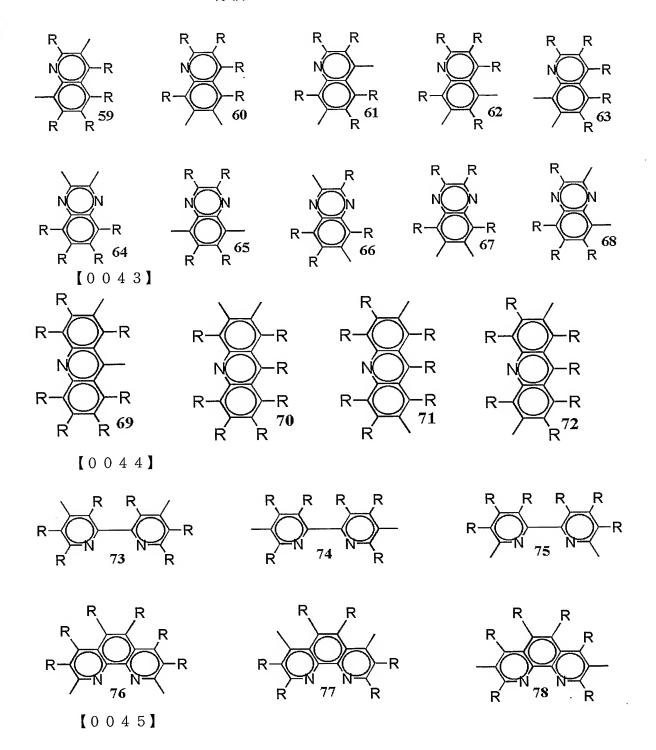
ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基(下 図の式79~93)。

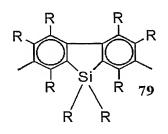
ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基: (下図の式 9 4 ~ 9 8) が挙げられる。

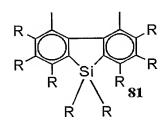
ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環縮合複素環基: (下図の式99~110) が挙げられる。

へテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基:(下図の式 $113\sim119$)が挙げられる。ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む 5 員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基:(下図の式 $120\sim125$)が挙げられる。中でもヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄を含む複素環基が好ましく、フリル基を含むも

[0040]







$$\begin{array}{c|c}
R & R & R \\
R & N & R & 82
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & N & R \\
R & R & 83
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} R & & R \\ R & & R \\ R & & R \\ \hline & & 84 \\ R & & \end{array}$$

$$R$$
 R R R R

[0046]

$$\begin{array}{c|c}
R & R & R \\
R & R$$

$$\begin{array}{c|c} R & R & R \\ R & S & R \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & Se & R 92
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} R & R & R \\ \hline R & Se & R & 93 \end{array}$$

[0049]

〔ここで上記式 $1\sim125$ におけるRは、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表す。Rが複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。〕

[0050]

[0051]

[0052]

アルキルチオ基としては、通常炭素数 $1\sim20$ 程度であり、アルキル部分は、直鎖状、分岐状または環状であり、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、iso-ブロピルチオ基、n-ブチルチオ基、iso-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブリルチオ基、n-ブルチオ基、n-ブルチオ基、n-ブリルチオ

V,

[0053]

アリール基としては、フェニル基、 $4-C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1\sim C_{12}$ は、炭素数 $1\sim 1$ 2であることを示す。以下も同様である。)、 $4-C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

[0054]

1価の複素環基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

[0055]

Ar1およびAr2における置換基として好ましくは、アルコキシ基である。

[0056]

高分子半導体の有機溶媒に対する溶解性の観点からは、 Ar_1 、 Ar_2 のいずれかまたは両方が2つ以上の置換基を有することが好ましく、それらの置換基が全て異なることがより好ましい。また、同じ炭素数を有する置換基で比較すると、アルキルに関しては直鎖状のものよりは枝分かれのある置換基がより好ましい。

[0057]

式(1)の X_1 は-C R_1 =C R_2 -、-C \equiv C - または-N(R_3)-を示し、-C R_1 =C R_2 -および-N(R_3)-が好ましい。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 R_3 がアリール基、一価の複素環基、アリールアルキル基の場合は、さらに置換アミノ基を置換基として有していてもよい。

[0058]

ここに、アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であり、通常炭素数 $1\sim20$ 程度であり、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-プチル基、n-ブチル基、n-0のログチル素、n-0のログチル基、n-0のロググチル基、n-0のロググチル基、n-0のログググル

[0059]

アリール基としては、フェニル基、 $4-C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $4-C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

[0060]

1価の複素環基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

置換カルボキシル基は、通常炭素数 $2 \sim 6$ 0 程度であり、好ましくは炭素数 $2 \sim 4$ 8 である。アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i ープトキシカルボニル基、i ープトキシカルボニル基、i ープトキシカルボニル基、 i ープトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、ボデシルオキシカルボニル基、アシロキシカルボニル基、3, 7 - ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロスキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロスキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

[0061]

アリールアルキル基は、炭素数は通常 $7 \sim 6$ 0 程度であり、好ましくは $7 \sim 4$ 8 である。 具体的には、フェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル 基立フェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

[0062]

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1 価の複素 環基から選ばれる1 または2 個の基で置換されたアミノ基があげられ、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1 価の複素環基はさらに置換基を有していてもよい。炭素数は該置換基の炭素数を含めないで通常 $1\sim6$ 0程度であり、好ましくは炭素数 $2\sim4$ 8である。

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基 、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミ ノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、 ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2 ーエチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3.7ージメチルオクチ ルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、 シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジ トリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコ キシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ ア ルキルフェニル)アミノ基、1ーナフチルアミノ基、2ーナフチルアミノ基、ペンタフル オロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基 、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニルーC₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~ C_{12} アルコキシフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ $_{1} \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_{1} \sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル)ア ミノ基、ジ(C1~C12アルキルフェニルーC1~C12アルキル)アミノ基、1ーナフチル $-C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2ーナフチルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示さ れる。

[0063]

式(1)で示される繰り返し単位の例としては、

$---Ar_1--X_1--Ar_1--X_1--Ar_2-- \qquad (7)$

があげられる。〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 および X_1 は式(1) と同じである。〕 【0064】

式 (2) の具体例としては、下の式 (8) 、 (9) があげられ、式 (3) の具体例としては、下の式 (10) があげられ、式 (4) の具体例としては、下の式 (11) があげられ

(5) の具体例としては、下の式(12)があげられ、(6)の具体例としては、下の式(13)、(14)、(15)があげられ、(6)の具体例としては、下の式(16)、

(17) があげられる。

$$\begin{pmatrix} R \\ \downarrow \\ - \end{pmatrix} K$$
 (8)

$$\begin{pmatrix}
R \\
J
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
R \\
J
\end{pmatrix}$$
(9)

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix} R \\ K \\ R \end{pmatrix} \\
R
\end{array}$$
(11)

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix} R \\ \rangle K \\ R \\ \end{pmatrix} R
\end{array}$$

$$\begin{pmatrix} R \\ \rangle K \\ \end{pmatrix} K$$
(13)

$$\begin{pmatrix} R \\ K \end{pmatrix} = K$$

$$\begin{pmatrix} R$$

$$\begin{pmatrix}
R
\end{pmatrix}_{K}
\begin{pmatrix}
R
\end{pmatrix}_{K}$$

$$\begin{pmatrix}
R
\end{pmatrix}_{K}$$

$$\begin{pmatrix}
R
\end{pmatrix}_{K}$$

$$\begin{pmatrix}
R
\end{pmatrix}_{K}$$

$$\begin{pmatrix}
R
\end{pmatrix}_{L}$$

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix} R \\ K \\ R \end{pmatrix} K \\
R \\
R \\
R
\end{array}$$
(16)

$$\begin{array}{c|c}
\begin{pmatrix} R \\ K \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} R \\ K$$

〔式中、Arはアリーレン基または 2 価の複素環基を示す。Rは、水素原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基または 1 価の複素環基を表す。Rが複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。Yは、O、S、SO2、Se, Te、N-R '、CR'R"またはSiR'R"を示し、R'、R"はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、1 価の複素環基、アリールアルキル基を示す。nは0または1の整数を示す。Iは0~2の整数、Jは0~3の整数、Kは0~4の整数、Lは0~5の整数を示す。]。

[0065]

本発明に用いる高分子半導体が、上記式(1)で示される繰り返し単位を有するものである場合、上記式(1)で示される繰り返し単位を2種類以上含んだ、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子半導体、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。特性の優れた有機光ー光変換素子を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合も含まれる。

[0066]

本発明に用いる高分子半導体の末端基は、特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、活性層に用いたときの特性が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

[0067]

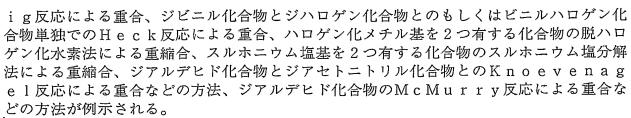
本発明に用いる高分子半導体は、通常は、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 1×1 0 $^3\sim1\times10^8$ である。分子量が小さすぎると均質な薄膜を得るのが困難となる傾向があり、また、高すぎるとゲル化しやすくなり薄膜形成が困難となる傾向がある。成膜性の点から数平均分子量 $1\times10^4\sim2\times10^7$ が好ましく、さらに好ましくは $1\times10^5\sim1\times10^7$ である。

[0068]

該高分子半導体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、nーブチルベンゼンなどが例示される。高分子半導体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

[0069]

本発明に用いる高分子半導体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法があげられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との重合やジアルデヒド化合物とジ亜燐酸エステル化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons法による重合などのWitt



また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、Nicon Nicon Nic

[0070]

これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Knoevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法(W0 00/53656, W0 00/55927)、Grignard反応により重合する方法、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

[0071]

これらの高分子半導体を有機光ー光変換素子に用いる場合、その純度が特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

[0072]

本発明のデバイスは、光電流増倍層および有機EL発光層に、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を用いる場合、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を1種用いてもよいし、式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を2種類以上混合して用いてもよい。

また、有機光-光変換素子の特性を妨げない範囲で、式(1)で示される高分子半導体以外のポリマーを混合して用いてもよい。混合するポリマーとしては、ポリカーボネイト、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの汎用ポリマー、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの導電性ポリマーがあげられる。

このとき式(1)で示される高分子半導体の比率は10%~100%の範囲である。より好ましくは30%~100%の範囲、さらに好ましくは50%~100%の範囲である。

[0073]

本発明に係る有機光ー光変換デバイスを複数個、2次元的に配置することによって、肉眼では見ることができない微弱光や赤外光・紫外光等の可視光以外の光を受光部で受光し、発光部から可視光で出力する(すなわち、画像化する)イメージ・インテンシフアイアを構成することができる。なお、用途によっては1次元配列でも有用である。

[0074]

本発明のデバイスに印加された電圧は、受光部と発光部に分配される。受光部への入射 光の強度が大きいほど、光電流増倍層に生成される電子の数が多くなり受光部の電気抵抗 が低下するため、発光部に分配される電圧が増加し、出射光の強度が大きくなる。

本発明の有機光-光変換デバイスにおいては、発光部に分配される電圧を容易に測定することができるので、発光部電圧の値を、入射光及び出射光の強度を電気信号化したものとして用いることができる。これによって、入射光の強度を電気信号として検出する光センサとして用いることができる。こうして出力される電圧の値は受光部における受光量に対応したものであるため、このデバイスは光センサとして作用する。

即ち 本発明の光センサは有機光-光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層 (有機LL発光層)の両端にかかる電圧を測定し出力する手段とを備えることを特徴とする。 更に、例えば発光部において発光させつつ、上記電気信号を受信する外部においても何らかの電気-光変換によって発光させることができる。

【実施例】

[0075]

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、ポリスチレン換算の数平均分子量についてはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により次のようにして求めた。

カラム:Plgel mix-B+mix-C (8mm I.d. \times 30cm)、検出器:RI (Shodex RI-101)を使用、1.0mg/mlの濃度に調整した高分子のクロロホルム溶液を50 μ l 注入し、クロロホルム1.0ml/minのフローレートの条件で測定した。

[0076]

実施例1

<高分子半導体の合成>

ポリ(9,9ージオクチルフルオレン)(PFO)は、W0 00/53656記載の方法で合成した。このPFOの数平均分子量は4.8×10⁴であった。ポリ(2,7-(9,9-ジオクチルフルオレン)-alt-(1,4-フェニレン-((4-secブチルフェニル)イミノ)-1,4-フェニレン))(TFB)は、W0 00/55927記載の方法で合成した。このTFBの数平均分子量は1.8×10⁴であった。

[0077]

<有機光ー光変換デバイスの作成>

パターニングしたITO膜を付けたガラス基板上に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォン酸(PEDOT)(Bayer製、Bytron PTPAI 4083)の懸濁液を、スピンコートにより成膜し、ITOの上の一部を残して剥ぎ取った後、ホットプレート上で200℃、10分間乾燥した。その上に、PFOおよびTFBのトルエン溶液を重量比で6:4の比率で混合し、0.2 μ mのフィルターで濾過した塗布液を用いてスピンコート法により高分子半導体薄膜を形成した。PEDOTの上以外の高分子半導体薄膜を剥ぎ取り、真空蒸着装置にセットした。シャドーマスクを用いて、剥ぎ取らずに残した高分子薄膜層の上に、陰極電極としてMgAgを共蒸着法により5:0.5 Å/sの速度で30mm成膜した。その上に、Agを0.6 Å/sの速度で20mm成膜し、発光部を形成した。シャドーマスクを移動し、PEDOTおよび高分子半導体薄膜を剥ぎ取りITOが露出した部分に、光導電性有機半導体Naphthalene tetracarbocylic dianhydride(NTCDA)を2.5 Å/sの速度で600nm成膜した。その上に電極としてAuを0.4 Å/sの速度で20nm成膜し、受光部とした。

[0078]

<有機光ー光変換デバイスの特性評価>

図2に、本発明に係るコプラナー型有機光ー光変換デバイスの断面図を示す。受光部電極23と発光部電極26に図2のように直流電源27を接続し、直流電源27により、受光部31と発光部32の間に電圧Vaを印加した。電圧Vaは、後述のように本デバイスの特性を調べる目的で、 $5\sim30V$ の間のいくつかの値を用いた。受光部31-発光部32間に電圧Vaを印加した状態で、電極23面から受光部31に波長400nm、強度56 μ W/cm^2 の入射光28 を照射した。その結果、発光部32の基板21側から波長450nmの出射光29が得られた。入射光28と出射光29の波長が異なり、この光ー光変換デバイスの特徴の1つである波長変換がなされている。なお、有機EL発光層24の材料の選択によっては、更に異なる色の出射光を得ることもできる。

[0079]

印加電圧Vaが5~30Vの場合における出射光29の強度を、フォトダイオードを用いた光検出器33を用いて測定した結果を図3に示す。本測定では、直流電源27の印加開始30秒後に入射光28の照射を開始し、入射光28の照射開始から60秒後に入射光28の照射を終了した。入射光28の0N/0FFにより出射光29の強度が変化した。

[0080]

図3より、入射光照射終了後にも発光部が光を出射し続けていることがわかる。これは 、前記の光フィードバック効果による。本実施例においては出射光の強度を大きくするた めに、光フィードバック効果を抑制する操作は行わなかった。入射光に対する応答性を重視する場合には、例えば図4に示すように受光部31と発光部32との距離36を長くしたり、図5に示すように受光部31と発光部32との間に遮光部材37を設置するなどの方法により、受光部31へのフィードバック光35の流入を抑制すればよい。上記遮光部材37はフィードバック光35を完全に遮断するものでもよいが、光フィードバックによる光増幅の効果も得たい場合には、受光部へのフィードバック光の流入を抑制し、かつ完全には遮断しない透過率を持つ部材(透光部材)を用いてもよい。

[0081]

次に、入射光から出射光への光-光変換効率について述べる。これは、出射光として出力されたフォトンの数を、入射光として入力されたフォトンの数で除した値で定義される。この値が1未満であれば変換中に光の損失があり、1を超えれば入力された光以上の出射光が得られたことになる。その結果を図6に示す。Va=25Vの時、280倍の光-光変換効率が得られた。

[0082]

実施例2

<有機光-光変換デバイスの作成>

パターニングしたITO膜を付けたガラス基板上で、ITO膜の一部に、PEDOTの懸濁液をインクジェット法によりPEDOT薄膜を成膜後、ホットプレート上で200℃、10分間乾燥する。その上に、PFOおよびTFBのデカリン溶液を重量比で6:4の比率で混合し、0.2 μ mのフィルターで濾過する。この濾過液を用いてインクジェット法により高分子半導体薄膜を形成し、発光部領域とする。次いで、PEDOT膜が形成されていないITO膜の上にPFOのデカリン溶液の0.2 μ mフィルター濾過液を用いてインクジェット法により高分子半導体薄膜形成し、受光部領域とする。この基板を真空蒸着装置にセットし、シャドーマスクを用いて発光領域の上に、陰極電極としてMgAgを共蒸着法により5:0.5 Å/sの速度で30nm成膜する。その上に、Agを0.6 Å/sの速度で20nm成膜する。シャドーマスクを移動し、発光領域の上に、電極としてAuを0.4 Å/sの速度で20nm成膜する。

[0083]

<有機光-光変換デバイスの特性評価>

実施例 1 と同様に、受光部 - 発光部間に電圧Vaを印加しながら、Au電極面から受光部に波長400nm、強度 $56\,\mu$ W/cm^2 の入射光28 を照射する。その結果、発光部の基板側から波長450nmの出射光が得られ、波長変換がなされている。このときの入射光から出射光への光一光変換効率としては、1 0 倍を超え、光増幅が行われていることが確認できる。

【図面の簡単な説明】

[0084]

- 【図1】本発明の光ー光変換デバイスの構成例を示す断面図。
- 【図2】本発明の光-光変換デバイスの一実施例を示す断面図。
- 【図3】図2に示した実施例の光-光変換デバイスの入射光照射による出射光の強度の変化を示すグラフ。
- 【図4】本究明の光-光変換デバイスにおいて、受光部-発光部間の距離の調整によって光フィードバック効果を抑制する方法の例を示す図。
- 【図5】本発明の光-光変換デバイスにおいて、遮光部材を用いて光フィードバック 効果を抑制する方法の例を示す図。
- 【図6】図2に示した実施例の光ー光変換デバイスにおける光ー光変換効率を示すグラフ。

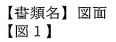
【符号の説明】

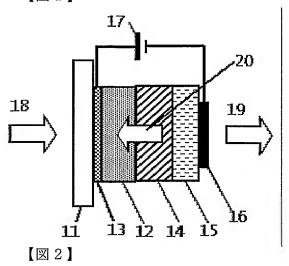
[0085]

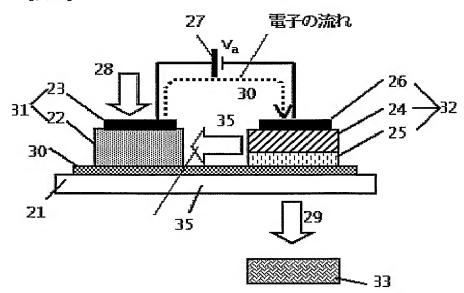
- 11、21…基板
- 12、22…光電流増倍層
- 13、23…受光部電極



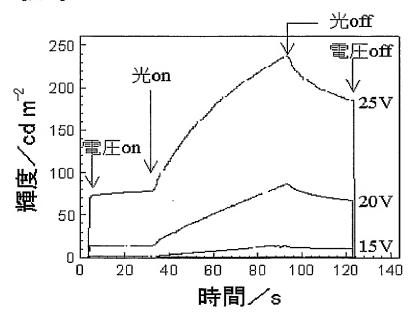
- 14、24…有機EL発光層
- 15、25…ホール輸送層
- 16、26…発光部電極
- 17、27…直流電源
- 18、28…入射光
- 19、29…出射光
- 20、35…フィードバック光
- 30…発光部と受光部を接続する導電層
- 31…受光部
- 32…発光部
- 33…光検出器
- 37…遮光部材



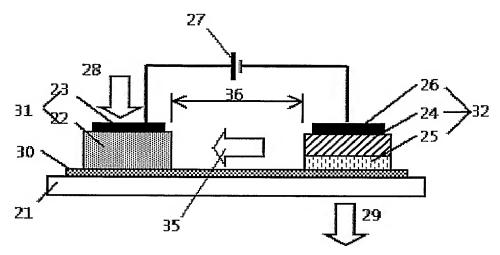




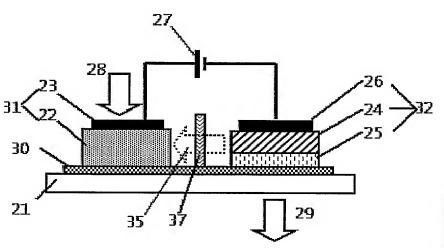
【図3】



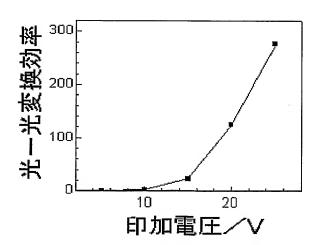




【図5】



【図6】



ページ: 1/E

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

デバイス特性にすぐれた有機光ー光変換デバイスを提供する。

【解決手段】

光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層

を有する受光部と

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを設けた有機光ー光変換デバイスであって、

該光導電性有機半導体および電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする有機光ー光変換デバイス。

上記の有機光ー光変換デバイスを複数個配列して成るイメージインテンシファイア。

上記の有機光ー光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層の両端にかかる電圧 を測定し出力する手段とを備える光センサ。

【選択図】

なし

特願2003-419415

出願人履歴情報

識別番号

[899000046]

1. 変更年月日

2002年 8月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市下京区中堂寺粟田町93番地

氏 名 関西ティー・エル・オー株式会社

特願2003-419415

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

2. 変更年月日

2004年10月 1日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所

東京都中央区新川二丁目27番1号

氏 名

住友化学株式会社